

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-82481

(P2002-82481A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 1

2 H 0 0 5

9/083

1 0 1

9/097

3 2 5

3 3 1

3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2000-269630(P2000-269630)

(22) 出願日 平成12年9月6日 (2000.9.6)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 唐木 由紀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

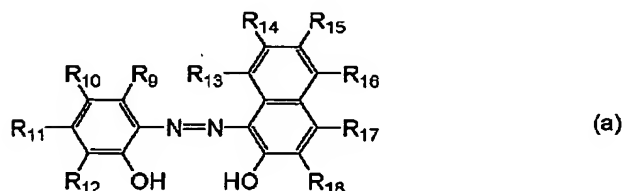
【課題】 低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、長期にわたり現像性に優れ、環境安定性に優れたトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を含有するトナーにおいて、該結着樹脂は、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂からなり、有機金属化合物が1個以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を含有するトナーにおいて、該結着樹脂は、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂からなり、有機金属化合物が 1 個以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な 2 個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、モノアゾ化合物が下記式 (a) で表せることを特徴とするトナー。

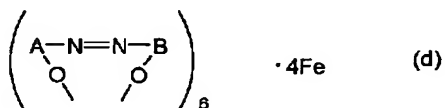
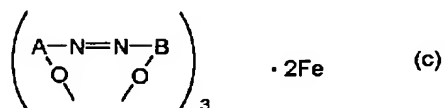
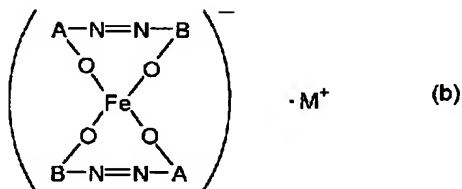
【化 1】



(式中、 $R_9 \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_9 \sim R_{18}$ のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【請求項 2】 前記アゾ鉄化合物は、下記式 (b)、(c) または (d) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【化 2】



(式 (b)、(c)、(d) 中、A 及び B はそれぞれ独立して o -フェニレンまたは 1, 2-ナフチレンを表し、少なくとも A または B のいずれかに 1 以上のアルキル基を有する。また、A 及び B はそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。M はカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンを表す。)

【請求項 3】 該トナーの分子量 1 万未満の THF 可溶成分における三価以上の多価カルボン酸類またはその無水物の含有量を $W1$ (mol%)、分子量 1 万以上の THF 可溶成分における三価以上の多価カルボン酸類また

はその無水物の含有量を $W2$ (mol%) とするとき、 $0 < W1$ (mol%) < 30 、 $0 < W2$ (mol%) < 50

であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 $W1$ と $W2$ の関係が $W2 > W1$

を満足することを特徴とする請求項 3 に記載のトナー。

【請求項 5】 該トナーは、THF 不溶分の含有量が 1 ~ 50 質量%であり、THF 可溶分の GPC の分子量分布において、分子量 1 万未満の成分の含有量 ($M1$) が 40 ~ 70 質量%、分子量 1 万乃至 5 万の成分の含有量 ($M2$) が 25 ~ 50 質量%、分子量 5 万を超える成分の含有量 ($M3$) が 2 ~ 25 質量%であり、且つ $M1 \geq M2 > M3$ を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】 該トナーの THF 可溶成分における分子量 1 万未満のビニル系重合体ユニットの含有率 Wa (質量%) と、THF 可溶成分における 1 万以上のビニル系重合体ユニットの含有率 Wb (質量%) の関係が、 $|Wa - Wb| < 20$

を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 該トナーの DSC 吸熱メインピークが少なくとも 60 ~ 120 °C にあることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 該トナーに含まれるワックスの GPC 分子量分布において、数平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mw/Mn) が 1.0 ~ 2.0 であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 該トナーは、結着樹脂 100 質量部に対し、該着色剤として磁性体を 30 ~ 200 質量部含有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法のごとき画像形成方法及びトナージェット法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、トナー用樹脂としてはポリエステル樹脂、及びスチレン系樹脂などのビニル系共重合体が主に使用されている。ポリエステル樹脂は元来低温定着性に優れた性能を有しているが、その反面、高温でのオフセット現象を発生しやすいという欠点を併せ持っている。この欠点を補うためにポリエステル樹脂の分子量を上げて粘度を上げようとする、低温定着性を損なうばかりでなく、トナー製造時の粉碎性についても悪化させてしまい、トナーの微粒子化にも不適切なものとなって

しまう。

【0003】また、スチレン系樹脂などのビニル系共重合体は、トナー製造時の粉碎性には優れているが、高分子量化が容易なため、耐高温オフセット性には優れているものの、低温定着性を向上させるために分子量を下げると、耐ブロッキング性や現像性が悪化してしまう。

【0004】これらの2種類の樹脂の長所を有効に生かし、欠点を補うためにこれらの樹脂を混合して使用する方法もいくつか検討されている。例えば、特開昭54-114245号公報では、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体を混合した樹脂を含有してなるトナーが開示されている。しかしながら、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体は本質的に相溶性が悪いため、これらの配合比を適切なものにしないと低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性をすべて満足するのは難しい。また、トナー製造時に添加される着色剤やワックスなどの分散性が不十分なものとなるため、現像性に問題を生じやすくなる。特に近年、微粒化が進んでいるトナーにおいてはこの問題が顕著となる。

【0005】特開昭56-116043号公報や特開昭58-159546号公報では、ポリエステル樹脂の存在下で単量体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。特開昭58-102246号公報や特開平1-156759号公報では、不飽和ポリエステル樹脂存在下でビニル系共重合体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。特開平2-881号公報では、酸価含有スチレン系樹脂とポリエステル樹脂をエステル化した重合体を含むことを特徴とするトナーが開示されている。これらの方法では、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体の相溶性は向上するものの、トナー製造時に添加されるワックスを均一に分散するのは困難であり、トナーとした場合は定着性ばかりでなく、現像性においても未だ改良すべき課題を残している。

【0006】特開平4-338973号公報では軟化点の異なる2種のポリエステル樹脂を用いたトナー、特開平8-166688号公報では分子量の異なる2種のポリエステル樹脂を用いたトナーを開示している。しかし、いずれも耐高温オフセット性においては、ポリエステル樹脂の領域の範囲内にあり、改良すべき問題である。

【0007】特開平8-54754号公報では、ポリエステル樹脂と、ビニル系樹脂モノマーによる付加重合反応とポリエステル系樹脂モノマーによる縮重合反応を並行して行うことによって得られたハイブリッド樹脂を混合して得られる樹脂を用いたトナーを開示している。また、特開平8-44108号公報においては、ビニル系樹脂モノマーによる付加重合反応とポリエステル系樹脂モノマーによる縮重合反応を並行して行うことによって得られた、軟化点の異なる2種のハイブリッド樹脂を用

いたトナーを開示している。また、これらの方法では、トナーの低分子量側と高分子量側の架橋のバランスが上手いかず、低温定着性、ワックス分散、長期にわたる現像性に対し未だ改良すべき課題を残している。

【0008】また、特開平7-128912号公報では、クロム又はコバルト原子のモノアゾ錯体を含有する負帯電性トナーが開示されている。

【0009】特開平10-10785号公報では、金属錯体型モノアゾ化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸金属錯体を荷電制御剤として含有するトナーが開示されている。

【0010】特開平9-169919号公報では、金属化反応可能な2つの水酸基を有するモノアゾ金属化合物が開示されている。

【0011】特開平11-7164号公報では、モノアゾ化合物を配位子とするアモルファス状金属塩からなる荷電制御剤が開示されている。

【0012】これらのモノアゾ金属錯体を荷電制御剤としてトナーに添加した場合には、優れた荷電制御性が発揮されるものの、トナー処方によっては現像性が不十分となる場合があった。また、ポリエステル(ハイブリッド)樹脂は良好な定着特性が得られるが、現像性については改良の余地があり、より優れた荷電制御剤も必要とされている。

【0013】

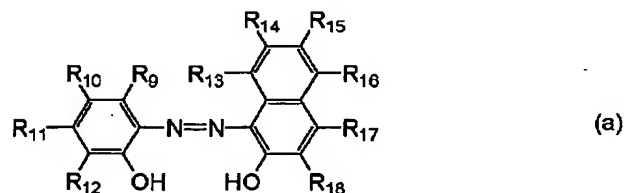
【本発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の如き問題点を解決したトナーを提供するものである。即ち、本発明の目的は、低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、長期にわたり現像性に優れ、環境安定性に優れたトナーを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を含有するトナーにおいて、該結着樹脂は、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂からなり、有機金属化合物が1個以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、モノアゾ化合物が下記式(a)で表せることを特徴とするトナーに関する。

【0015】

【化3】



(式中、 $R_9 \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_9 \sim R_{18}$ のうち少

なくとも一つがアルキル基である。)

【0016】

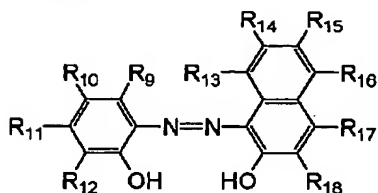
【発明の実施の形態】

【0017】本発明では、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂からなることで、低温定着性の良いポリエステル樹脂と耐高温オフセット性の良いビニル系樹脂の性質を活かし、低温定着性と耐高温オフセット性を両立することができる。

【0018】しかしながら、高温高湿下で耐久後、長期間その環境下で放置するとトナーの帯電性が下がり、濃度が低下してしまうことがある。一方、有機金属化合物として、下記式(a)で表せるモノアゾ化合物より生成されうるアゾ鉄化合物を有することで、ハイブリッド樹脂においても十分な摩擦帯電保持をすることができ、耐久後長期間放置した後の濃度低下を回避することができる。本発明において、下記式(a)で表せるアルキル基を有するモノアゾ化合物より生成されうるアゾ鉄化合物を有することで、帯電付与の立ち上がりが速く、トナーの帯電性の回復が速くなる。下記式(a)で表せるアルキル基を有するモノアゾ化合物より生成されうるアゾ鉄化合物は、エステル結合と炭素-炭素結合の両者を持ち合わせるハイブリッド樹脂中で混練するとシェアが均一にかかりやすいと共に、アルキル基を有するアゾ鉄化合物との親和性も高まることで、アゾ鉄化合物を均一に微分散できることから、耐久後放置しても、濃度低下が起こらないことを見いだした。また、ハイブリッド樹脂の帯電放出作用によりアゾ鉄化合物による過剰帯電を防止し、トナーの帯電性の経時変化が均一になり、トナーの静電凝集に伴う現像時の画像の尾引きを良好に防止することができる。

【0019】

【化4】



(a)

* (式中、 $R_9 \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_9 \sim R_{18}$ のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【0020】すなわち、本発明で用いられるアゾ鉄化合物を形成するモノアゾ化合物は、上記式(a)で表される化合物であることを特徴とし、トナーの帯電の良好な立ち上がりや高帯電性を得ること、及び画像濃度などの現像性の安定を図ることができる。また、上記モノアゾ化合物は、アルキル基を置換基として有することを特徴とし、結着樹脂との親和性を高め、トナーの帯電性と環境安定性を得ることができる。更に結着樹脂との親和性を高めるという観点から、特に、エステル結合と炭素-炭素結合の両者を持ち合わせるハイブリッド結着樹脂中での均一微分散という点で、炭素数が4~12、更に好ましくは6~10のアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物が良い。また超共役によるイオン安定化によって一層の帯電安定化が得られる3級アルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物が好ましい。

【0021】この構造の中でも、上記アルキル基が形成される位置は特に限定されないが、 $R_{13} \sim R_{18}$ の位置にアルキル基を有することが、安定した帯電性をトナーに付与するという点から特に好ましい。特に、 $R_{13} \sim R_{18}$ に炭素数6~10のアルキル基を導入することは、分子を嵩高くし帯電性を高める上で好ましい。

【0022】このようなモノアゾ化合物は、ジアゾカップリング反応により得ることができる。

【0023】以下に、本発明に好ましく用いられるモノアゾ化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらのモノアゾ化合物に限定されるわけではない。 $-t-Oc t$ は $-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_3$ を表し、 $-t-Bu$ は $-C(CH_3)_3$ を表し、 $-t-C_3H_7$ は $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ を表し、 $-Me$ は $-CH_3$ を表す。

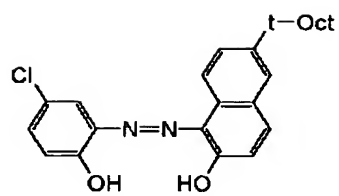
【0024】

【化5】

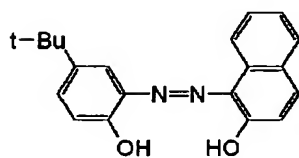
(5)

7

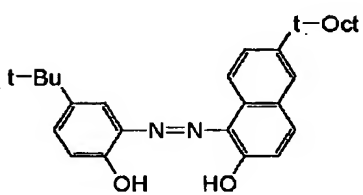
8



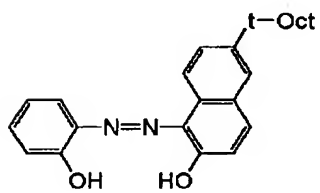
(1)



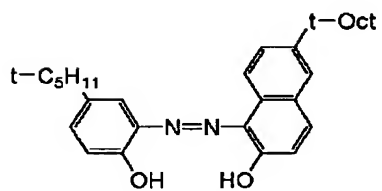
(2)



(3)



(4)



(5)

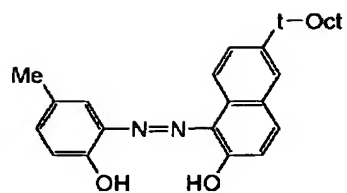
【0025】

【化6】

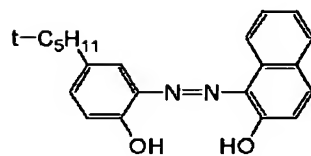
(6)

9

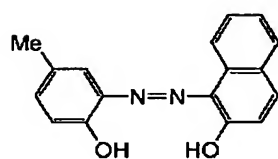
10



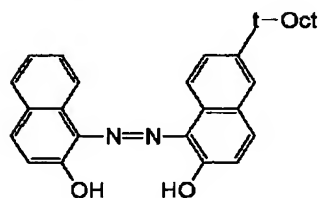
(6)



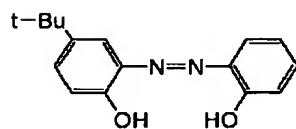
(7)



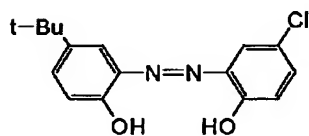
(8)



(9)



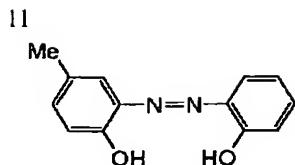
(10)



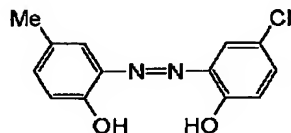
(11)

【0026】

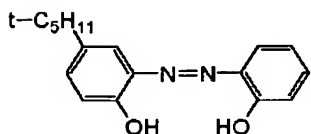
【化7】



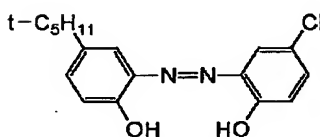
(12)



(13)



(14)

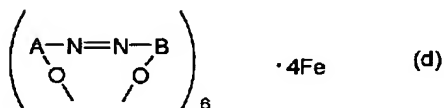
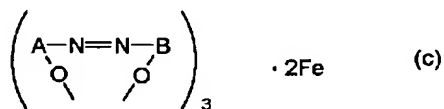
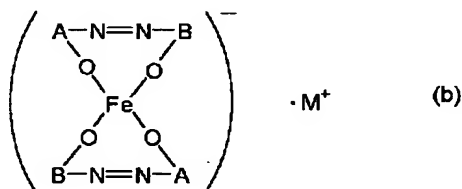


(15)

【0027】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は鉄とモノアゾ化合物の反応生成物であって、上記モノアゾ化合物が鉄原子に配位したアゾ鉄化合物である。このアゾ鉄化合物は鉄錯体、鉄錯塩あるいはこれらの混合物であり、下記一般式 (b)、(c)、(d) 等で表されるアゾ鉄化合物から選ばれるアゾ鉄化合物あるいはこれらの混合物である。

【0028】

【化8】



(式 (b)、(c)、(d) 中、A 及び B はそれぞれ独立して o-フェニレンまたは 1, 2-ナフチレンを表し、少なくとも A または B のいずれかに 1 以上のアルキル基を有する。また、A 及び B はそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。また、M はカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アン

モニウムイオン、有機アンモニウムイオンを表す。)

【0029】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は、鉄原子と結合可能なモノアゾ化合物を、水及び/または有機溶媒中 (好ましくは有機溶媒中) で鉄化剤と反応させることにより得ることができる。

【0030】一般に、有機溶媒中で得られた反応生成物は、濾別後水洗するか、適量の水に分散させ、析出物を濾取して水洗し、乾燥させることにより取り出すことができる。このような鉄化反応に用いる有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル (モノグリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム)、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル (トリグリム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (テトラグリム)、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系、エーテル系、及びグリコール系有機溶媒; N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などの水に可溶性有機溶媒を挙げることができる。上記有機溶媒として好ましいものは、イソプロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル (メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル (エチルセロソルブ)、エチレングリコールである。

【0031】この有機溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、配位子として用いられる上記モノアゾ化

30

40

50

合物に対して質量比で2～5倍である。

【0032】また、上記鉄化剤として好適なものの例としては、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等が挙げられる。鉄化剤は、一般に、配位子となるモノアゾ化合物1モルに対して、鉄原子当量で1/3～2当量、好ましくは1/2～2/3当量が用いられる。

【0033】また、本発明の有機金属化合物としての上記モノアゾ鉄化合物は結着樹脂100質量部に対し0.1から10質量部含有させることによりトナーに良好な帯電制御性を付与できる。また該モノアゾ鉄化合物と別の有機金属化合物を併用しても構わない。

【0034】該トナー分子量が1万未満のTHF可溶成分における三価以上の多価カルボン酸類またはその無水物の含有量をW1 (mol%)、分子量1万以上のTHF可溶成分における三価以上の多価カルボン酸類またはその無水物の含有量をW2 (mol%)とするとき、 $0 < W1 \text{ (mol\%)} < 30$ 且つ $0 < W2 \text{ (mol\%)} < 50$ 、

より好ましくは $1 < W1 \text{ (mol\%)} < 25$ 且つ $2 < W2 \text{ (mol\%)} < 30$ 、更に好ましくは $3 < W1, W2 \text{ (mol\%)} < 20$ を満足することで、更に低温定着性と耐高温オフセット性を向上させることができる。

【0035】該トナーの分子量1万以上の成分は、耐高温オフセット性を左右する成分であり、高温下におけるトナーの復元力が重要である。従って、三価以上の多価カルボン酸類またはその無水物で十分に架橋されていることが好ましく、そのためには、 $0 < W2 \text{ (mol\%)} < 50$ を満たすことが好ましい。トナーの該トナーの分子量1万未満は、低温定着性を左右する成分であり、低温でよく溶けることが重要である。そのため、該トナーの1万以上の成分は架橋されている必要はないが、ある程度架橋されていると耐ブロッキング性を向上させることができる。そのため、 $0 < W1 \text{ (mol\%)} < 30$ を満たすことが好ましい。W1が30以上になると、低分子量側の架橋が進みすぎて、低温定着性が悪化する。また、W2が50以上になると高分子量側の架橋が進みすぎて、低温定着性に悪影響を及ぼすことがある。

【0036】W1、W2が上記条件を満たすことで、アゾ鉄化合物の帯電緩和が小さくなり、帯電量変化が縮小することで、トナーの帯電性の経時変化が少なくなる。その結果、長期にわたって耐久を行っても濃度低下を引き起こすことはない。また、W1、W2の値が共に大きめ、小さめになると、樹脂の架橋度が極端に偏るため、アゾ鉄化合物の分散性が悪化する傾向にある。

【0037】更に好ましくは、W1 (mol%)とW2 (mol%)の関係が $W2 > W1$

となることで、該トナーの高分子量側が低分子量側よりも三価以上の多価カルボン酸類またはその無水物によって架橋され弾性力(復元力)が増し、その結果、耐高温

オフセット性が向上し、また低分子量側では高分子量側ほど架橋されていないために低温でも良く溶け、その結果、低温定着性と耐高温オフセット性が両立できるものである。更にW1、W2の関係を満たすことで、先述したアゾ鉄化合物の分散が良くなり、帯電制御作用を均一に働かせることができ、尾引きを更に抑制することができる。

【0038】更に、該トナーは、THF不溶分の含有量が1～50質量%であることが好ましい。好ましくは、2～40質量%、更に好ましくは5～30質量%である。THF不溶分の含有量が1質量%未満であると、長期にわたる保存性が悪化したり耐高温オフセット性に影響を与えるようなことがあり、50質量%を超える場合には、定着性が劣る傾向がでてくる。THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量1万未満の成分の含有量(M1)が40～70質量%、分子量1万乃至5万の成分の含有量(M2)が25～50質量%、分子量5万を超える成分の含有量(M3)が2～25質量%であり、且つ $M1 \geq M2 > M3$ を満足することが定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性のバランスをとるために好ましい。

【0039】該トナーのTHF可溶成分のGPC分子量分布において、分子量5万を超える成分の含有量M3が25質量%を超える場合は、低温定着性が悪化する。分子量1万未満の成分の含有量M1が70質量%を超え、 $M1 \geq M2 > M3$ を満たさない場合は、高温高湿下でのトナーの保存性及び耐高温オフセット性に問題がある。また、分子量1万未満の成分は低温で良く溶ける成分であり、分子量1万未満の含有量(M1)が40～70質量%を満たすことで十分な低温定着性が得られ、分子量5万を超える成分は、高温でのトナーの復元力の役割を果たす成分であり、分子量5万を超える成分の含有量(M3)が2～25質量%を満たすことで、耐高温オフセット性が良好となる。また、十分な現像性を得るには、着色剤、荷電制御剤、磁性体などの材料を結着樹脂中に良好に分散させ帯電性を均一にするために、分子量1万乃至5万の成分の含有量(M2)が25～50質量%を満たすことが好ましい。

【0040】該トナーのTHF可溶分の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いTHF(テトロヒドロフラン)溶剤で10時間抽出を行ったサンプルを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し、標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。分子量1万未満の成分の含有量(M1)、分子量1万乃至5万成分の含有量(M2)及び分子量5万を超える成分の含有量(M3)は、GPCクロマトグラムの面積比をもって質量%とする。尚、分子量1万未満の成分の含

有量 (M1) の分子量領域の下限は、分子量測定時のノイズを考慮し、分子量 800 とする。

【0041】トナー粒子の THF 可溶分は、トナーを THF のソックスレー抽出器にかけ、THF 可溶成分を抽出し、抽出液を固化後、分離することが可能である。

【0042】トナー粒子の THF 不溶分の含有量は、トナー約 1 g を秤量し (W3 g)、円筒濾紙 (例えば東洋濾紙製 No-86R) に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒として THF 200 ml を用いて 10 時間抽出し、THF 溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF 可溶樹脂成分の質量 (W4 g) を秤量する。トナー中の着色剤及びワックスの如き結着樹脂成分以外の成分の質量を予め測定しておき、W5 g とする。THF 不溶分は、下記式から求められる。

【0043】 $\text{THF 不溶分 (質量\%)} = 100 \times (W3 - (W5 + W4)) / (W3 - W5)$

【0044】また、該トナーの分子量 1 万未満の THF 可溶成分におけるビニル系重合体ユニットの含有率 Wa (質量%) と、1 万以上の THF 可溶成分におけるビニル系重合体ユニットの含有率 Wb (質量%) の関係が

$|Wa - Wb| < 20$ を満足することが好ましい。

【0045】 $|Wa - Wb| < 20$ を満足することで、低分子量側と高分子量側に含まれるビニル系重合体ユニットの含有量の差がさほど大きくなり、その結果、低分子量側と高分子量側の相溶性が良くなり、トナーを作製する際に混練シェアが均一にかかり、トナー中のアゾ鉄化合物の分散性が良好になり、長期にわたる耐久においても現像性が良好となる。

【0046】該トナーの分子量 1 万未満の THF 可溶成分におけるビニル系重合体ユニットの含有率 Wa (質量%) と、1 万以上の THF 可溶成分におけるビニル系重合体ユニットの含有率 Wb (質量%) が

$0 < Wa \text{ (質量\%)} < 50$ 且つ $0 < Wb \text{ (質量\%)} < 30$ を満足することが好ましい。

【0047】該トナーの分子量 1 万未満は、先に述べたように架橋成分が少なく粘度が低い。トナーの添加材料の分散が悪くなりやすい。そこで、該トナーの分子量 1 万未満にビニル系重合体ユニットの含有率 Wa (質量%) が $0 < Wa \text{ (質量\%)} < 50$ を満たすことで、該トナーの分子量 1 万未満の粘度が上がり、アゾ鉄化合物の分散性が更に良好となる。また、該トナーの分子量 1 万以上にビニル系重合体ユニットがないと、低分子量側と高分子量側の相溶性が悪くなる。そこで、低分子量側と高分子量側の相溶性を向上させるために、1 万以上の THF 可溶成分におけるビニル系重合体ユニットの含有率 Wb (質量%) が $0 < Wb \text{ (質量\%)} < 30$ を満たすことが好ましい。

【0048】(各分子量成分の分取) 本発明において、該結着樹脂の各分子量成分の分取は、以下の方法により得ることができる。

【0049】「装置構成」

LC-908 (日本分析工業株式会社製)

JRS-86 (同社; リピートインジェクタ)

JAR-2 (同社; オートサンプラー)

FC-201 (ギルソン社; フラクションコレクタ)

「カラム構成」

JAIGEL-1H~5H (直径 20 mm × 600 mm; 分取カラム)

「測定条件」

温度: 40℃

溶媒: THF

流量: 5 ml/min

検出器: RI

試料は予め重合体成分以外の添加剤を分離しておく。分取方法としては、分子量が 1 万になる溶媒時間を予め測定し、その前後で試料を分取する。分取したサンプルから溶媒を除去し、三価以上の多価カルボン酸を有する成分の組成分析の試料とする。

【0050】「結着樹脂の組成分析」上記分取カラムによって得られたサンプルを 6 mol/l リットルの NaOH で加水分解し、pH 5~6 に調整してエーテルで抽出後、各サンプルのメチル化を行い、GC/MS により多価カルボン酸を同定し、GC のピーク面積値により含有量 (mol%) を求めた。

【0051】(トナー中のビニル系重合体ユニットの含有率 Wa, Wb の測定) 上記方法によって、分子量 1 万未満の成分と 1 万以上の成分を分取する。分取したサンプルを 0.2~0.3 g 秤量し、6 mol/l リットルの NaOH に溶解し、180℃で 6 時間かけて、加水分解を行う。これを、エーテル抽出し、水層に溶けるポリエステル系モノマー成分を除去し、エーテル層を採取する。次に、このエーテル層にビニル系重合体成分が析出するまでメタノールを加え、これを濾過することによってビニル系重合体成分を採取し、ハイブリッド樹脂中のビニル系重合体成分の質量比を求めた。

【0052】本発明のトナーは、示差熱分析における吸熱ピークを 60℃以上 120℃以下に少なくとも一つ以上有する様にワックスを含有することが好ましい。

【0053】本発明に使用するワックスは、GPC の測定による重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 1.0~2.0 であり、分子量分布が極めてシャープであることが好ましい。

【0054】本発明においては、分子量分布が極めてシャープなワックスを使用することにより、離型効果の発現が素早く、更に一層良好な耐低温オフセット性及び耐高温オフセット性を達成する一方で、さらに耐ブロッキング性も悪化させることがない。さらに、該トナーに用

いられる結着樹脂は、ハイブリッド樹脂からなることにより、これらのワックスが均一に分散されることからこの効果は顕著に現れる。シャープに溶けるワックスを用いることで離型効果を発揮し、ハイブリッド樹脂を用いることでワックス分散性が向上することから、ワックス分散性と離型効果を両立することができる。

【0055】ワックスの分子量測定は以下の条件で測定される。

装置：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT 30 cm、2連（東ソー社製） 10

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1質量%アイオノール添加）

流速：1.0 ml/min

試料：0.15質量%のワックスを0.4 ml 注入以上の条件で測定し、ワックスの分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink 粘度式から導き出される換算式に基づいてポリエチレン換算することでワックスの分子量を算出する。 20

【0056】ワックスは、数平均分子量が200乃至2000（より好ましくは300乃至1500、更に好ましくは350乃至1000）であることが、結着樹脂への分散性、耐低温オフセット性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、多数枚耐久性の点で、より好ましい。

【0057】ワックスとしては、炭素と水素から成る低分子量炭化水素ワックス、OH基を有する長鎖アルキルアルコールワックス、COOH基を有する長鎖アルキルカルボン酸ワックス、エステルワックスなどが挙げられる。 30

【0058】低分子量炭化水素ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトムなどの石油系ワックス及びその誘導体；低分子量ポリエチレンの如き低分子量ポリオレフィンワックス；フィッシュアトロブッシュワックスの如きポリメチレンワックスが挙げられる。低分子量ポリオレフィンワックスは、通常Mw/Mnの値が2.0を超えているので、Mw/Mnが1.0乃至2.0になり、且つ、DSC吸熱メインピークが60乃至120℃になるように精製することが好ましい。 40

【0059】長鎖アルキルアルコールワックスとしては、炭素数20個乃至200個を有する長鎖アルキルアルコールの混合物が挙げられる。

【0060】エステルワックスとしては、カルナバワックスを精製したワックス、キャンデリラワックスを精製したワックス、炭素数15個乃至45個の長鎖アルキルアルコールと炭素数15個乃至45個の長鎖アルキルカルボン酸とのエステル化合物を主成分とするワックスが挙げられるが、本発明のトナーには、良好な耐オフセッ 50

ト性を得るために、分子量分布のシャープな低分子量炭化水素ワックスが好ましい。

【0061】ワックス及びトナーのDSC吸熱ピークは、示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いて、ASTMD3418-82に準じて測定する。測定試料は、2~10 mgの範囲で正確に秤量する。これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~160℃の間で、昇温速度10℃/minで、常温常湿下で測定を行う。

【0062】該トナーの示差熱分析における吸熱ピークが60℃以上120℃以下に少なくとも一つ以上有することで、より定着性を高めることができ、低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性の両立を図ることができる。吸熱ピークが60℃未満にある場合、耐ブロッキング性が悪化し、吸熱ピークが120℃を超える場合は、低温定着性の向上が望めない。

【0063】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤として、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い、黒色に調色されたものが利用される。

【0064】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0065】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクドリン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0066】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などが利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0067】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し30~200質量部添加して用いられる。

【0068】磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケ

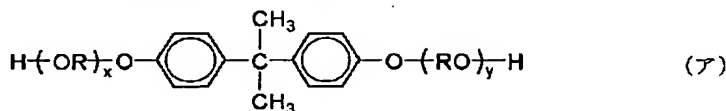
ル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム又は珪素の元素を含む金属酸化物がある。中でも、四三酸化鉄、 γ -酸化鉄など、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。トナー帯電性コントロールの観点から珪素元素またはアルミニウム元素の如き他の金属元素を含有していても良い。これらの磁性粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が2~30m²/g、特に3~28m²/gであることが良く、更にモース硬度が5~7であることが好ましい。

【0069】比表面積はBET法に従って、試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

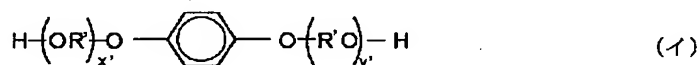
【0070】磁性体の形状としては、8面体、6面体、球状、針状、鱗片状があるが、8面体、6面体、球体、不定形型の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましく、球状であることが特に好ましい。さらに、画像濃度をより高める上で、珪素を含有した磁性体が特に好ましい。

【0071】磁性体の平均粒径としては、0.05~1.0 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6 μ m、さらには0.1~0.4 μ mが好ましい。

*



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、xおよびyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)



(式中、R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、 x' 、 y' は0以上の整数であり、且つ、 $x'+y'$ の平均値は0~10である。)

【0076】酸成分モノマーとしては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル類；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル、またさらに炭素数6~18のアルキル基あるいはアルケニル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。また、酸成分モノマーとして、トリメリット酸、ピロメリット酸などの三価以上の多価カルボン酸類も挙げられる。

【0077】更に酸成分モノマーとしては、マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエス

*【0072】磁性体の平均粒径の測定は、磁性粉の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、4万倍に拡大したものにつき、粒径0.01 μ m以上の粒子を任意に250個選定後、投影径の中のMartin径（定方向に投影面積を2等分する線分の長さ）を測定し、これを個数平均径で表す。

【0073】本発明に用いられるハイブリッド樹脂に含まれるポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。

【0074】アルコール成分モノマーとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記（ア）式で表されるビスフェノール誘導体及び下記（イ）式で示されるジオール類がある。

【0075】

【化9】

ル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和ジカルボン酸のハーフエステル類；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチルの如き不飽和ジカルボン酸ジエステル類が挙げられる。

【0078】本発明のトナーにおいて、結着樹脂は三価以上の多価カルボン酸によって架橋されている。架橋成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ペンタエリスリトール、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルが好ま

しいものとして挙げられる。

【0079】また、本発明のトナーにおいて、結着樹脂は三価以上の多価カルボン酸の他に多価アルコールによって架橋されていても良い。架橋成分としてはグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、更には例えば、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類等が挙げられる。

【0080】本発明に用いられる、ハイブリッド樹脂中に含まれるビニル系重合体ユニットを構成するビニル系モノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0081】スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-ブチルスチレン、*p*-tert-トリブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如き不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル・アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などが挙げられる。

【0082】さらに、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水

物、該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0083】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0084】また更に、マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和ジカルボン酸ハーフエステル類；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチルの如き不飽和ジカルボン酸ジエステル類；マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和ジカルボン酸無水物類もビニル系モノマーとして使用できるが、本発明における結着樹脂を製造するのに使用される全モノマニ成分を基準としてポリエステル系モノマー成分の割合を算出するときには、これらに限りポリエステル系モノマー成分として算出する。

【0085】また、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であっても良い。

【0086】芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化

化合物類としては例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ; ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

【0087】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの; トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0088】これらの架橋剤は、他のビニル系モノマー成分100質量部に対して、0.01~10.0質量部(さらに好ましくは、0.03~5質量部)用いることができる。

【0089】本発明ではビニル系共重合体成分及び/又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類などが挙げられる。

【0090】ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0091】本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2メチルプロピロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)-イソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン); メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノパ

ーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類; 2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルキミルパーオキサイド、ジキミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

【0092】また、本発明に用いられるビニル系重合体ユニットを製造する場合に用いられる開始剤として、以下に例示する多官能性重合開始剤を単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して用いても良い。

【0093】多官能構造を有する多官能重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3, 3, 3-トリメチルシクロヘキサノ、1, 3-ビス-(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノ、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノ、トリス-(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサノ、2, 2-ジ-t-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシバレリクアシッド-n-ブチルエステル、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジベート、2, 2-ビス-(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン及び2, 2-t-ブチルパーオキシオクタンの如き1分子内に2つ以上のパーオキサイド基の如き重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤; 及びジアリルパーオキシ

ジカーボネート、トリブチルパーオキシマレイン酸、 t -ブチルパーオキシアリルカーボネート及び t -ブチルパーオキシイソプロピルマレートのように、1分子内にパーオキサイド基の如き重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤が挙げられる。

【0094】これらのうち、より好ましいものは、1, 1-ジ- t -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1- t -ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサハイドロ
10 テレフタレート、ジ- t -ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス-(4, 4-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、及び t -ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

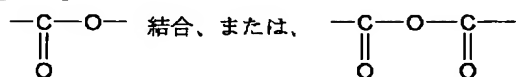
【0095】本発明において結着樹脂は、ハイブリッド樹脂成分を含有する。該「ハイブリッド樹脂」とは、ポリエステル樹脂成分とビニル系重合体成分の少なくとも一部が化学的に結合された樹脂を意味する。そして、該化学的に結合しているポリエステル樹脂成分側が、ポリ
20 エステルユニットであり、該化学的に結合しているビニル系重合体成分が、ビニル系重合体ユニットである。

【0096】具体的には、ポリエステルユニットと(メタ)アクリル酸の如きカルボン酸を有するビニル系モノマー類や、(メタ)アクリル酸エステル
の如きカルボン酸エステル基を有するビニル系モノマー類を含んで重合されたビニル系重合体ユニットとが、エステル化反応や
エステル交換反応によって形成されたものである。その共重合の形態としては、ビニル系重合体ユニットを幹重合体とし、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体あるいはブロック共重合体を形成すること
30 が好ましい。

【0097】従って本発明において、ハイブリッド樹脂成分とは、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットの少なくとも一部が

【0098】

【化10】



【0099】を介して結合するものである。

【0100】本発明において、ハイブリッド樹脂の製造方法としては、例えば以下の(1)～(7)に示す製造方法を挙げることができる。

(1) ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造した後、有機溶剤に溶解/膨潤させ、エステル化触媒、必要に応じてアルコール類を添加して、加熱することによりエステル化反応又は/及びエステル交換反応を行った後、有機溶剤を留去して製造する方法である。また、この工程で、ワックス類を添加しても良い。

(2) ビニル系重合体の存在下に、ポリエステル系モノ

マーを添加し重合とビニル系重合体とのエステル化反応又は/及びエステル交換反応をして製造する方法である。この時必要に応じて、更にビニル系モノマーを添加し重合しても良い。また、この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。また、この工程でワックス類を添加しても良い。

(3) ポリエステル樹脂の存在下に、ビニル系モノマーを添加し重合並びにエステル化反応又は/及びエステル交換反応をして製造する方法である。この時、必要に応じて更にポリエステル系モノマーを添加し重合しても良い。また、この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。また、この工程でワックスを添加しても良い。

(4) ビニル系重合体及びポリエステル樹脂存在下に、ビニル系モノマー及び/又はポリエステル系モノマーを添加し、重合並びにエステル化反応又は/及びエステル交換反応をして製造する方法がある。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。また、この工程でワックスを添加しても良い。

(5) ビニル系モノマー及びポリエステル系モノマーを混合して付加重合及び縮重合反応並びにエステル化反応又は/及びエステル交換反応をして製造する方法である。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。また、この工程でワックスを添加しても良い。

(6) 上記(1)～(5)で製造されたハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂を、更にビニル系重合体及び/又はポリエステル系樹脂と、例えば有機溶剤に溶解/膨潤させるなどして混合して、有機溶剤を留去して製造する方法である。

(7) 上記(1)～(5)で製造されたハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂の存在下に、更にビニル系モノマー及び/又はポリエステル系モノマーを添加し、重合並びにエステル化反応又は/及びエステル交換反応をして製造する方法である。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。また、この工程でワックスを添加しても良い。

【0101】上記(1)～(4)及び(6)の製造方法において、ビニル系重合体及び/又はポリエステル樹脂は複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体を使用することができる。

【0102】上記(1)～(7)の製造方法の中でも、特に(3)の製造方法が、分子量制御が容易であり、ハイブリッド樹脂成分の生成を制御することができ、かつワックスを添加する場合にはその分散状態を制御できる点で好ましい。

【0103】本発明においては、帯電安定性、現像性、保存性向上のため、シリカ、アルミナ、チタニアの如き無機微粉体、あるいはその複酸化物を外添することが好ましい。さらにはシリカであることが好ましい。例えば、かかるシリカは珪素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法、または

ヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラスから製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカが好ましい。乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等、他の金属ハロゲン化物をケイ素ハロゲン化物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0104】本発明に用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与え、トナー粒子100質量部に対して無機微粉体0.1~8質量部、好ましくは0.5~5質量部、さらに好ましくは1.0を超えて3.0質量部まで使用することが好ましい。

【0105】本発明に用いられる無機微粉末は、必要に応じ疎水化、帯電性制御の目的で、シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、シリル化剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で、或いは、複数を併用して処理されていることが好ましい。

【0106】比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

【0107】安定したトナーの保存性を維持するためには、無機微粉体は少なくともシリコンオイルで処理されていることが好ましい。

【0108】本発明のトナーには、必要に応じて無機微粉体以外の外部添加剤を添加しても良い。

【0109】例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤などの働きをする樹脂微粒子である。

【0110】本発明のトナーを製造する方法としては、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級することによってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法トナー製造法；コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。さらに、必要に応じ、所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合し、本発明のトナーを製造する

ことができる。

【0111】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；プス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシュール、マイクロクラッシュファイアー、スベディックグラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日新エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボフレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスバージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒等を篩い分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；パイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0112】

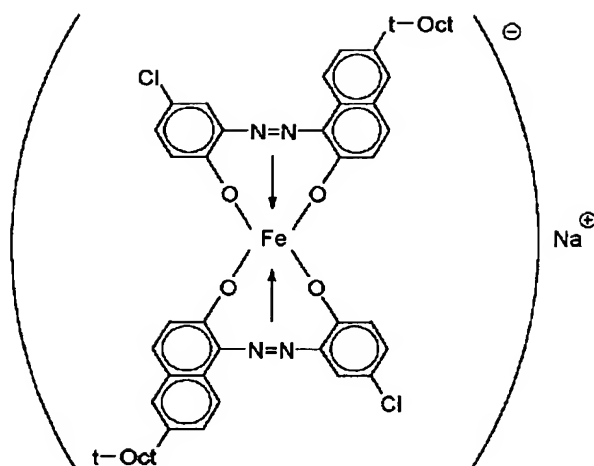
【実施例】以下実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0113】（アゾ鉄化合物製造例1）4-クロロ-2-アミノフェノールと6-tert-オクチル-2-ナフトールの一般的なジアゾ化カップリング反応により合成したモノアゾ化合物を、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）に加えて攪拌した。この溶液に炭酸ナトリウムを加えて70℃に昇温させ、硫化鉄（II）・7水和物を加えて5時間反応させた。この反応液を水に分散させ精製、濾過、水洗し、乾燥させて、下記式で表されるアゾ鉄化合物（I）を得た。

【0114】

【化11】

アゾ鉄化合物 (I)

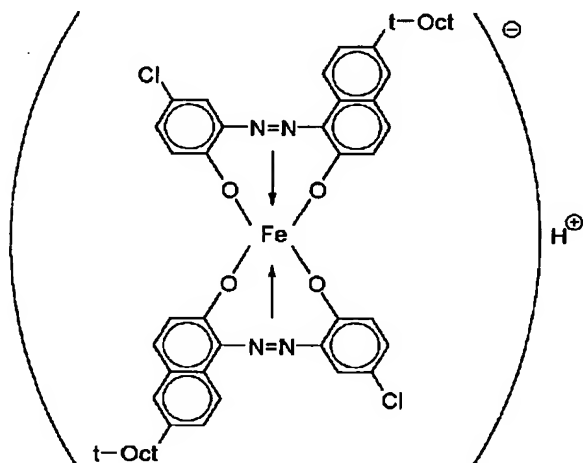


【0115】（アゾ鉄化合物製造例2）4-クロロ-2-アミノフェノールと6-tert-オクチル-2-ナフトールの一般的なジアゾ化カップリング反応により合成したモノアゾ化合物を、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）に加えて攪拌した。この溶液に炭酸ナトリウムを加えて70℃に昇温させ、硫化鉄（II）・7水和物を加えて5時間反応させた。この反応液を水に分散させ希塩酸にて弱酸性にしたのち、精製、濾過、水洗し、乾燥させて、下記式で表せるアゾ鉄化合物（II）を得た。

【0116】

【化12】

アゾ鉄化合物 (II)



* 【0117】（アゾ鉄化合物製造例3）アゾ鉄化合物製造例1において、原料に4-tert-ブチル-2-アミノフェノール及び6-tert-オクチル-2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて、下記式で表されるアゾ鉄化合物（III）を得た。

【0118】

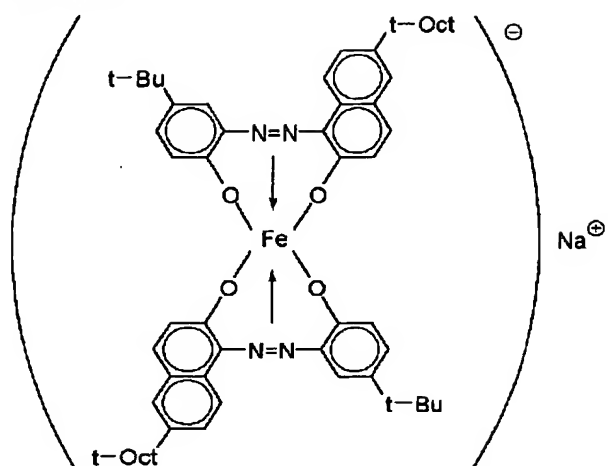
【化13】

*

31

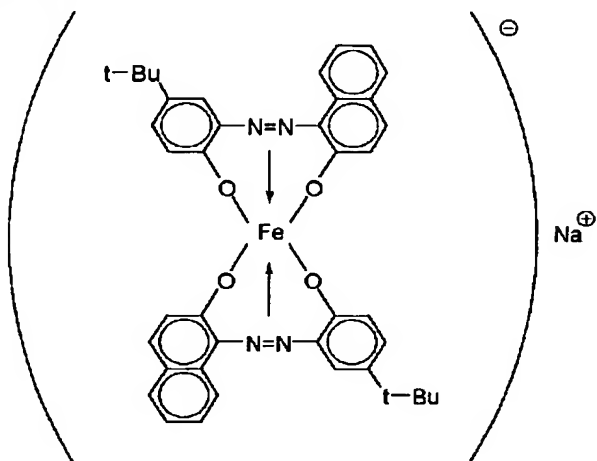
32

アゾ鉄化合物 (Ⅲ)



【0119】（アゾ鉄化合物製造例4）アゾ鉄化合物製造例1において、原料に4-tert-ブチル-2-アミノフェノール及び2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて、下記式で表される*

アゾ鉄化合物 (Ⅳ)



【0121】（アゾ鉄化合物製造例5）アゾ鉄化合物製造例1において、原料に4-メチル-2-アミノフェノールおよび2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて、下記式で表されるア※

* アゾ鉄化合物 (Ⅳ) を得た。

【0120】

【化14】

※ アゾ鉄化合物 (Ⅴ) を得た。

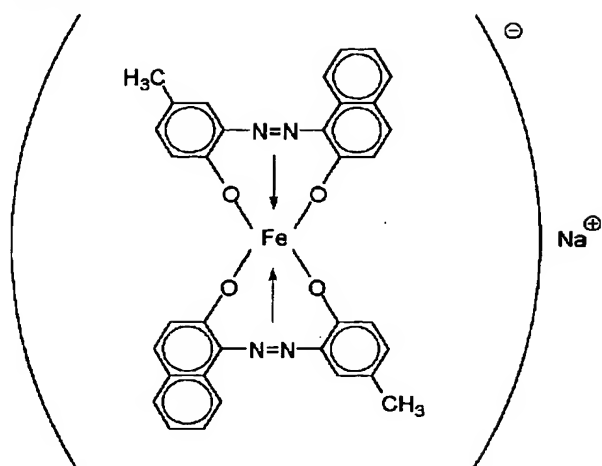
【0122】

【化15】

33

34

アゾ鉄化合物 (V)



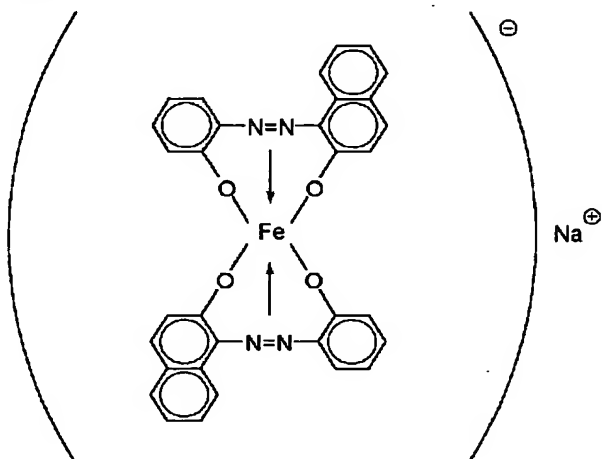
【0123】(アゾ鉄化合物製造例6) アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-アミノフェノールおよび2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて、下記式で表されるアゾ鉄化合物 *

* (VI) を得た。

【0124】

【化16】

アゾ鉄化合物 (VI)



【0125】[結着樹脂製造例1]

・BPA-PO (ビスフェノールA PO付加物 (2モル付加)) 25mol%

・BPA-EO (ビスフェノールA EO付加物 (2モル付加)) 25mol%

・TPA (テレフタル酸) 16mol%

・TMA (トリメリット酸) 24mol%

・FA (フマル酸) 20mol%

上記ポリエステル系モノマーをジブチル錫オキシド7.0mmolとともにオートクレープに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下、減圧しながら常法に従って210℃まで加熱しながら縮重合反応を行うことにより、ポリエステル樹脂イを得た。

【0126】次に、キシレン50質量部に、ここで得られたポリエステル樹脂イ85質量部、スチレン/2-エ

チルヘキシルアクリレート (各モノマーの質量% : 84/16) のビニル系モノマー混合液15質量部及びエステル化触媒として、ジブチル錫オキシド0.3質量部をオートクレープに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下、減圧しながら常法に従って添加して110℃まで加熱して溶解・膨潤した。窒素雰囲気下、ジブチルヒドロパーオキシド1質量部をキシレン10質量部に溶解したラジカル開始剤溶液を、約30分かけて滴下した。その温度で更に10時間保持してラジカル重合反応を終了した。更に加熱しながら減圧して、脱溶剤することにより、ハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂aを得た。結着樹脂aの物性を表1に示す。

【0127】[結着樹脂製造例2]

・BPA-PO 25mol%

・BPA-EO 25mol%

35

・TPA	14mol%
・TMA	18mol%
・FA	18mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 g を得た。ポリエステル樹脂 g を 90 質量部、ビニル系モノマー混合液 10 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 b を得た。結着樹脂 b の物性を表 1 に表す。

【0128】[結着樹脂製造例 3]

・BPA-PO	29mol%
・BPA-EO	23mol%
・TPA	14mol%
・TMA	12mol%
・FA	16mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 h を得た。ポリエステル樹脂 h を 95 質量部、ビニル系モノマー混合液 5 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 c を得た。結着樹脂 c の物性を表 1 に表す。

【0129】[結着樹脂製造例 6]

・BPA-PO	31mol%
・BPA-EO	19mol%
・TPA	19mol%
・TMA	6mol%
・FA	25mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 i を得た。ポリエステル樹脂 i を 90 質量部、ビニル系モノマー混合液 10 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 d を得た。結着樹脂 d の物性を表 1 に表す。

【0130】[結着樹脂製造例 5]

・BPA-PO	25mol%
・BPA-EO	25mol%
・TPA	15mol%
・FA	35mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 j を得た。ポリエステル樹脂 j を 50 質量部、ビニル系モノマー混合液 50 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 e を得た。結着樹脂 e の物性を表 1 に表す。

【0131】[結着樹脂製造例 6]

・BPA-PO	15mol%
・BPA-EO	35mol%

<実施例 1>

・結着樹脂 a	70 質量部
・結着樹脂 d	30 質量部

36

*・TPA	15mol%
・TMA	0.1mol%
・FA	34.9mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 k を得た。ポリエステル樹脂 k を 95 質量部、ビニル系モノマー混合液 5 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 f を得た。結着樹脂 f の物性を表 1 に表す。

10 【0132】[結着樹脂製造例 7]

・BPA-PO	23mol%
・BPA-EO	27mol%
・TPA	4mol%
・TMA	36mol%
・FA	10mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 l を得た。ポリエステル樹脂 l を 10 質量部、ビニル系モノマー混合液 90 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 g を得た。結着樹脂 g の物性を表 1 に表す。

【0133】[結着樹脂製造例 8]

・BPA-PO	28mol%
・BPA-EO	22mol%
・TPA	5mol%
・TMA	30mol%
・FA	15mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 m を得た。ポリエステル樹脂 m を 95 質量部、ビニル系モノマー混合液 5 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 h を得た。結着樹脂 h の物性を表 1 に表す。

【0134】[結着樹脂製造例 9]

・BPA-PO	21mol%
・BPA-EO	29mol%
・TPA	3mol%
・TMA	40mol%
・FA	7mol%

ポリエステル系モノマーの組成を上記のようにして、結着樹脂製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 n を得た。ポリエステル樹脂 n を 95 質量部、ビニル系モノマー混合液 5 質量部とし、結着樹脂製造例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂成分を含む結着樹脂 i を得た。結着樹脂 i の物性を表 1 に表す。

【0135】

*

37

38

- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20 μm ） 100質量部
- ・アゾ鉄化合物（I） 2質量部
- ・低分子量ポリエチレン（DSC吸熱ピーク106.7℃、 $M_w/M_n=1.0$ ） 2質量部

上記材料をヘンシェルミキサーにて前混合した後、130℃に設定した二軸混練押し出し機（PCM-30；池貝鉄工所社製）によって、熔融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重*10

*量平均粒径7.0 μm の磁性トナーを得た。

【0136】得られた磁性トナーに、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで処理した乾式シリカを1.2質量%添加し、混合機にて混合してトナー1を得た。得られたトナー1の物性を表3に示す。

【0137】

<実施例2>

- ・結着樹脂a 30質量部
- ・結着樹脂e 70質量部
- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20 μm ） 100質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式II） 2質量部
- ・低分子量ポリエチレン（DSC吸熱ピーク106.7℃、 $M_w/M_n=1.0$ ） 2質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー2を得た。得られたトナー2の物性を表3に示す。 ※【0138】

<実施例3>

- ・結着樹脂b 60質量部
- ・結着樹脂d 40質量部
- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20 μm ） 100質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式I） 2質量部
- ・高級アルコール（DSC吸熱ピーク99℃、 $M_w/M_n=1.84$ ） 2質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー3を得た。得られたトナー3の物性を表3に示す。 【0139】

<実施例4>

- ・結着樹脂e 40質量部
- ・結着樹脂i 60質量部
- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20 μm ） 100質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式III） 2質量部
- ・低分子量ポリエチレンワックス（DSC吸熱ピーク106.7℃、 $M_w/M_n=1.08$ ） 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー4を得た。得られたトナー4の物性を表3に示す。 【0140】

<実施例5>

- ・結着樹脂f 50質量部
- ・結着樹脂g 50質量部
- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20 μm ） 100質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式IV） 2質量部
- ・低分子量ポリプロピレンワックス（DSC吸熱ピーク145℃、 $M_w/M_n=8.8$ ） 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー5を得た。得られたトナー5の物性を表3に示す。 【0141】

<実施例6>

- ・結着樹脂a 5質量部
- ・結着樹脂e 95質量部
- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20 μm ） 100質量部

- ・アゾ鉄化合物（化学式V） 2質量部
- ・低分子量ポリプロピレン（DSC吸熱ピーク145℃、Mw/Mn=8.8） 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー6を得た。得られたトナー6の物性を表3に示す。 * 【0142】

<実施例7>

- ・結着樹脂f 20質量部
- ・結着樹脂i 80質量部
- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20μm） 100質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式V） 2質量部
- ・低分子量ポリプロピレン（DSC吸熱ピーク145℃、Mw/Mn=8.8） 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー7を得た。得られたトナー7の物性を表3に示す。 【0143】

<実施例8>

- ・結着樹脂a 60質量部
- ・結着樹脂f 40質量部
- ・磁性体（形状：球形、平均粒径：0.20μm） 100質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式I） 2質量部
- ・低分子量ポリエチレン（DSC吸熱ピーク106.7℃、Mw/Mn=1.08） 2質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー8を得た。得られたトナー8の物性を表3に示す。 【0144】

<実施例9>

- ・結着樹脂d 100質量部
- ・カーボンブラック 10質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式V） 2質量部
- ・低分子量ポリエチレン（DSC吸熱ピーク126℃、Mw/Mn=1.5） 2質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー9を得た。得られたトナー9の物性を表3に示す。 【0145】

<実施例10>

- ・結着樹脂e 100質量部
- ・カーボンブラック 10質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式V） 2質量部
- ・低分子量ポリプロピレン（DSC吸熱ピーク145℃、Mw/Mn=8.8） 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー10を得た。得られたトナー10の物性を表3に示す。 【0146】

<実施例11>

- ・結着樹脂h 50質量部
- ・結着樹脂g 50質量部
- ・カーボンブラック 10質量部
- ・アゾ鉄化合物（化学式V） 2質量部
- ・低分子量ポリプロピレン（DSC吸熱ピーク145℃、Mw/Mn=8.8） 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー11を得た。得られたトナー11の物性を表3に示す。 【0147】

<比較例1>

- ・結着樹脂d 100質量部

41

42

- ・カーボンブラック 10質量部
- ・アゾ鉄化合物(化学式VI) 2質量部
- ・低分子量ポリエチレンワックス(DSC吸熱ピーク126℃、Mw/Mn=1.5) 2質量部

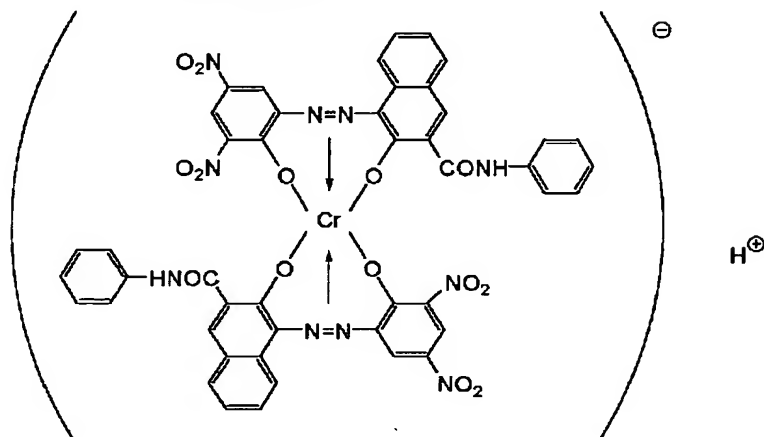
上記材料を実施例1と同様にしてトナー12を得た。得 * 【0148】
られたトナー12の物性を表3に示す。 *

<比較例2>

- ・結着樹脂e 100質量部
- ・カーボンブラック 10質量部
- ・モノアゾクロム化合物(1)(下記構造式) 2質量部
- ・低分子量ポリプロピレン(DSC吸熱ピーク145℃、Mw/Mn=8.8) 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー13を得た。得 【化17】
られたトナー13の物性を表3に示す。

モノアゾクロム化合物(1)



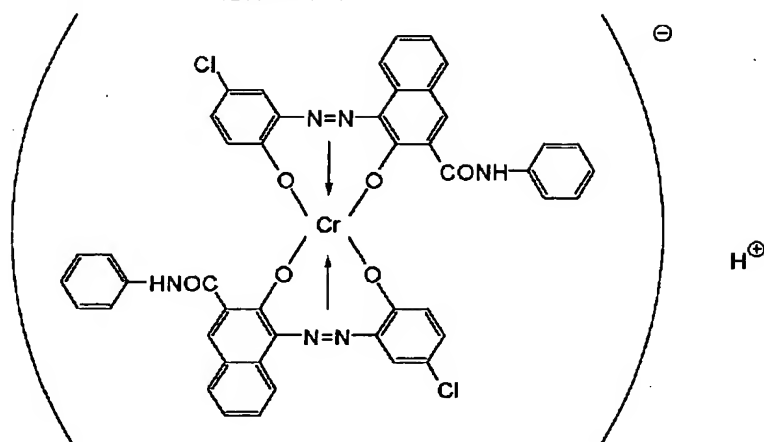
【0149】

<比較例3>

- ・結着樹脂h 50質量部
- ・結着樹脂g 50質量部
- ・カーボンブラック 10質量部
- ・モノアゾクロム化合物(2)(下記構造式) 2質量部
- ・低分子量ポリプロピレン(DSC吸熱ピーク145℃、Mw/Mn=8.8) 4質量部

上記材料を実施例1と同様にしてトナー14を得た。得 ※ 【0150】
られたトナー14の物性を表3に示す。 ※ 【化18】

モノアゾクロム化合物 (2)



【0151】なお、表2はトナー1～14の構成を一覧にまとめたものである。

【0152】以下に評価方法を記す。

【0153】〔低温定着性〕トナー1～8を用い、Laser Jet 8100（ヒューレットパッカード社製）の定着器を取り外し、トナーの紙上における載り量が0.6mg/cm²になるような未定着のベタ黒画像を画だした。取り外したLaser Jet 8100の定着器に外部駆動装置及び定着器の温度制御装置を付けた。この外部定着器の温度を160℃に設定し、プロセススピード235mm/sにおいて、未定着のベタ黒画像を通紙して定着し、4.9kPaの荷重をかけてダスパー（小津産業製）で摺擦したときの濃度低下率を求めた。

【0154】トナー9～14を用い、Color Laser Shot LBP 2160（キヤノン社製）の定着器を取り外し、トナーの紙上における載り量が0.2mg/cm²になるような1ドット2スペースのハーフトーンを画だした。取り外したColor Laser Shot LBP 2160の定着器に外部駆動装置及び定着器の温度制御装置を付けた。この外部定着器の温度を160℃、スピードを117mm/sに設定し、未定着のベタ黒画像を通紙して定着し、4.9kPaの荷重をかけてダスパー（小津産業製）で摺擦したときの濃度低下率を求めた。

【0155】〔耐オフセット性〕トナー1～8を用い、上記低温定着性の評価と同様にして、トナーの紙上における載り量が0.6mg/cm²になるような未定着のベタ黒画像を画だし、外部定着装置の温度を240℃、スピードを235mm/sに設定し、未定着のベタ黒画像を通紙して定着させた。

【0156】トナー9～14を用い、上記低温定着性の評価と同様にして、トナーの紙上における載り量が0.4mg/cm²になるような未定着のベタ黒画像を画だし、外部定着装置の温度を240℃、スピードを117mm/sに設定し、未定着のベタ黒画像を通紙して定着

させた。

【0157】（ホットオフセットのランク）

ランク5：まったく発生せず

ランク4：ごく軽微なオフセットが発生するが、実用的には許容できる

ランク3：目視で容易に判別できるオフセットが発生するが、実用的には許容できる

ランク2：実用的に問題となるオフセット発生

ランク1：顕著なオフセット発生

〔現像性〕画像評価は、トナー1～8を用いて、画像形成装置としてLaser Jet 8100（ヒューレットパッカード社製；A4横、32枚/分）を用いて、32.5℃、85%RH下で、印字率4%の画像を2000枚画だした後のベタ黒画像濃度を測定した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度形」（マクベス社製）を用いて測定した。

【0158】トナー9～14を用いて、画像形成装置としてColor Laser Shot LBP 2160（キヤノン社製；A4横、24枚/分）を用いて、32.5℃、85%RH下で、印字率4%の画像を600枚画だした後のベタ黒画像濃度を測定した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度形」（マクベス社製）を用いて測定した。

【0159】〔環境安定性〕現像性の評価で、トナー1～8を用いて、画像形成装置としてLaser Jet 8100（ヒューレットパッカード社製；A4横、32枚/分）を用いて、32.5℃、85%RH下で、印字率4%の画像を2000枚画だした後、1週間放置し、その時のベタ黒画像濃度を測定した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度形」（マクベス社製）を用いて測定した。

【0160】トナー9～14を用いて、画像形成装置としてColor Laser Shot LBP 2160（キヤノン社製；A4横、24枚/分）を用いて、32.5℃、85%RH下で、印字率4%の画像を600枚画だした後、1週間放置し、その時のベタ黒画像

濃度を測定した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度形」(マクベス社製)を用いて測定した。

【0161】〔尾引きの評価〕現像性の評価で、トナー1～8を用いて、画像形成装置としてLaser Jet 8100(ヒューレットパカード社製; A4横、32枚/分)を用いて、32.5℃、85%RH下で、印字率4%の画像を20000枚画だした後、4ドットの横ラインを20ドットスペースに印字したパターンを1枚画だし、ライン上で尾引いた数を数えた。

【0162】トナー9～14を用いて、画像形成装置と*10

*としてColor Laser Shot 2160(キヤノン社製; A4横、24枚/分)を用いて、32.5℃、85%RH下で、印字率4%の画像を6000枚画出した後、4ドットの横ラインを20ドットスペースに印字したパターンを1枚画出し、ライン上で尾引いた数を数えた。

【0163】上記評価結果について、表4に示す。

【0164】

【表1】

	ポリエステル系モノマー組成 (mol%)					ビニル系モノマー組成 (質量%)		樹脂中のビニル系成分の割合 (質量%)	樹脂中のTHF不溶分の割合 (質量%)	樹脂の分子重分布 (%)		
	BPA・PO	BPA・EO	TPA	TMA	FA	スチレン	EHA			1万未満	1万～5万	5万超
結着樹脂 a	25	25	6	24	20	84	16	15	24.6	43.7	37.6	18.7
結着樹脂 b	25	25	14	18	18	84	16	10	4.3	39.9	38.6	21.5
結着樹脂 c	29	23	14	12	16	84	16	5	0	50.2	35.2	14.6
結着樹脂 d	31	19	19	6	25	84	16	40	0	60.1	33.7	6.2
結着樹脂 e	25	25	15	0	35	84	16	50	0	61	36.6	2.4
結着樹脂 f	15	35	15	0.1	34.9	84	16	5	0	63.8	33.9	2.3
結着樹脂 g	23	27	4	36	10	84	16	90	23.5	40	36.3	23.7
結着樹脂 h	28	22	5	30	15	84	16	5	5.8	48.6	36.6	14.8
結着樹脂 i	21	29	3	40	7	84	16	5	28.7	58.4	32.6	9

BPA・PO: ビスフェノールA PO付加物
 BPA・EO: ビスフェノールA EO付加物
 TPA: テレフタル酸
 TMA: トリメリット酸
 FA: フマル酸
 EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

【0165】

【表2】

	トナー	樹脂 1	質量 部数	樹脂 2	質量 部数	着色剤	質量 部数	金属化合物	質量 部数	ワックス	質量 部数
実施例 1	1	a	70	d	30	磁性体	100	アゾ鉄化合物(I)	2	ポリエチレンワックス	2
実施例 2	2	b	30	e	70	磁性体	100	アゾ鉄化合物(II)	2	ポリエチレンワックス	2
実施例 3	3	b	60	d	40	磁性体	100	アゾ鉄化合物(I)	2	高級アルコール	2
実施例 4	4	e	40	i	60	磁性体	100	アゾ鉄化合物(III)	2	ポリエチレンワックス	4
実施例 5	5	f	50	g	50	磁性体	100	アゾ鉄化合物(IV)	2	ポリアブペレン ワックス	4
実施例 6	6	a	5	e	95	磁性体	100	アゾ鉄化合物(V)	2	ポリアブペレン ワックス	4
実施例 7	7	f	20	i	80	磁性体	100	アゾ鉄化合物(V)	2	ポリアブペレン ワックス	4
実施例 8	8	a	60	f	40	磁性体	100	アゾ鉄化合物(I)	2	ポリエチレンワックス	2
実施例 9	9	d	100	—	—	カボソブワック	10	アゾ鉄化合物(V)	2	ポリエチレンワックス	2
実施例 10	10	e	100	—	—	カボソブワック	10	アゾ鉄化合物(V)	2	ポリアブペレン ワックス	4
実施例 11	11	h	50	g	50	カボソブワック	10	アゾ鉄化合物(V)	2	ポリアブペレン ワックス	4
比較例 1	12	d	100	—	—	カボソブワック	10	アゾ鉄化合物(VI)	2	ポリエチレンワックス	2
比較例 2	13	e	100	—	—	カボソブワック	10	比較用モリブデン 化合物(1)	2	ポリアブペレン ワックス	4
比較例 3	14	h	50	g	50	カボソブワック	10	比較用モリブデン 化合物(2)	2	ポリアブペレン ワックス	4

	試料	DSC ヒート 温度 (℃)	試料のTHF 不溶分 (質量%)	試料の分子量分布(%)			1万未満に おけるTMA量 W1 (mol%)	1万以上に おけるTMA量 W2 (mol%)	1万未満に おける重合体 の含有率 Wa (mol%)	1万以上に おける重合体 の含有率 Wb (mol%)	Wa - Wb
				1万未満 M1	1万～5万 M2	5万超 M3					
実施例 1	1	104.4	14.5	50.1	37.9	12.0	14.3	16.3	24.4	20.7	3.7
実施例 2	2	104.3	15.7	55.2	37.7	7.1	3.6	6.3	41.3	25.3	16
実施例 3	3	102.9	15.0	49.5	38.1	12.4	10.0	12.2	25.1	19.1	6
実施例 4	4	104.5	16.4	59.9	34.9	5.2	22.5	23.3	23.6	22.2	1.4
実施例 5	5	139.7	13.4	52.4	35.6	12.0	1.6	2.2	37.7	57.9	20.2
実施例 6	6	139.8	0.0	60.6	37.2	2.2	0.8	1.3	48.8	47.4	1.4
実施例 7	7	139.6	15.3	59.9	33.4	6.7	30.0	31.1	4.9	4.9	0
実施例 8	8	104.6	16.1	52.2	36.7	11.1	10.5	14.2	10.2	11.9	1.7
実施例 9	9	125.4	6.3	57.9	35.1	7.0	3.6	3.6	40	40	0
実施例 10	10	139.9	0.0	56.7	38.3	5.0	0.0	0.0	50	50	0
実施例 11	11	139.5	17.1	40.5	41.8	17.7	17.3	15.1	43.4	50.8	7.4
比較例 1	12	125.4	6.0	58.4	35.6	6.0	3.5	3.5	39.8	39.8	0
比較例 2	13	139.7	0.0	57.2	38.8	4.0	0.0	0.0	49.8	49.8	0
比較例 3	14	139.7	16.9	41.0	42.3	16.7	17.4	15.0	43.5	50.7	7.2

【0167】

【表4】

	トナー	耐久初期の ベタ黒画像濃度	耐久後の ベタ黒 画像濃度	耐久後 1週間放置後の ベタ黒画像濃度	高温高湿下で 画出し後のラインの 尾引きの数	160℃での 濃度低下率 (%)	240℃での オフセット率
実施例 1	1	1.52	1.50	1.43	0	1.2	5
実施例 2	2	1.51	1.46	1.41	0	1.5	4
実施例 3	3	1.52	1.45	1.40	0	1.8	5
実施例 4	4	1.50	1.45	1.40	3	1.6	4
実施例 5	5	1.48	1.40	1.36	10	7.3	5
実施例 6	6	1.43	1.35	1.30	16	2.4	3
実施例 7	7	1.41	1.36	1.31	17	12.3	5
実施例 8	8	1.52	1.47	1.40	0	1.7	5
実施例 9	9	1.40	1.34	1.28	24	6.1	4
実施例 10	10	1.41	1.32	1.27	22	4.7	3
実施例 11	11	1.41	1.33	1.29	27	7.0	5
比較例 1	12	1.40	1.24	1.18	42	4.5	1
比較例 2	13	1.40	1.21	1.16	48	3.2	2
比較例 3	14	1.39	1.20	1.15	51	12.6	4

【0168】

【発明の効果】本発明では、ビニル系重合体ユニットと
ポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂からな
ることで、低温定着性と耐高温オフセット性を両立する*

* ことができる。また、ビニル系重合体ユニットとポリエ
ステルユニットを有するハイブリッド樹脂にアゾ鉄化合
物を用いることで、現像性と環境安定性を図ることがで
きる。

フロントページの続き

(72) 発明者 遊佐 寛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内 ※

※ (72) 発明者 小川 吉寛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA02 CA02 CA08 CA17
CA22 CA25 DA02 DA06 DA10
EA03 EA06 EA07 FA06